

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
12 juillet 2001 (12.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/49758 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>:  
**C08F 214/22, 216/14**

Leon [FR/FR]: Les Terres Blanches, 1, rue Anselme Mathieu, F-34090 Montpellier (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
**PCT/CA00/01588**

(74) Mandataires: MARCOUX, Paul etc.; Swabey Ogilvy Renault, 1981 McGill College Avenue, Suite 1600, Montréal, Québec H3A 2Y3 (CA).

(22) Date de dépôt international:  
29 décembre 2000 (29.12.2000)

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

— Avec revendications modifiées.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(54) Title: FLUORINATED ELASTOMERS WITH LOW GLASS TRANSITION TEMPERATURES BASED ON VINYLIDENE FLUORIDE AND FREE OF TETRAFLUOROETHYLENE OR SILOXANE GROUP

(54) Titre: ELASTOMÈRES FLUORES A FAIBLE T<sub>g</sub> A BASE DE FLUORURE DE VINYLIDENE ET NE CONTENANT NI DU TETRAFLUOROETHYLENE, NI DE GROUPEMENT SILOXANE

(57) Abstract: The invention concerns the synthesis of novel fluorinated elastomers having very low glass transition temperatures, good resistance to bases, oil and fuels and suitable properties in use. Said elastomers contain, for example, 90 to 50 mol % of vinylidene fluorides (VDF) and 10 to 50 mol % of perfluoro vinyl ether (PMVE). In that particular case, they are prepared by free radical copolymerisation of VDF and PMVE in the presence of organic initiators such as for example peroxides, peresters or diazonium compounds.

(57) Abrégé: La présente invention décrit la synthèse de nouveaux élastomères fluorés présentant de très basses températures de transition vitreuse, une bonne résistance aux bases, au pétrole et aux carburants et de bonnes propriétés de mise en oeuvre. Ces élastomères contiennent, à titre d'exemple, de 90 à 50 % en moles de fluorure de vinylidène (VDF) et de 10 à 50 % en moles de perfluorométhyl vinyl éther (PMVE). Dans ce cas précis, ils sont préparés par copolymérisation radicalaire du VDF et du PMVE en présence de différents amorceurs organiques comme par exemple des peroxydes, des peresters ou des diazoïques.

WO 01/49758 A1

BEST AVAILABLE COPY

**ÉLASTOMÈRES FLUORÉS À FAIBLE  $T_g$  À BASE DE FLUORURE DE  
VINYLIDÈNE ET NE CONTENANT NI DU  
TÉTRAFLUOROÉTHYLÈNE, NI DE GROUPEMENT SILOXANE**

**5    DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention concerne la synthèse de nouveaux élastomères fluorés présentant de très basses températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), une bonne résistance aux bases, au pétrole et aux carburants, de même que de bonnes propriétés de mise en œuvre. Les élastomères de l'invention contiennent, à titre d'exemple non limitatif, (i) de 50 à 90 % en moles de fluorure de vinylidène (ci-après "VDF") et de 10 à 50 % en moles de perfluorométhyl vinyl éther (ci-après "PMVE") ou (ii) de 55 à 98 % en moles de VDF et de 2 à 45 % de perfluoropropyl vinyl éther (ci-après "PPVE") et éventuellement d'autres alcènes fluorés, autant dans le cas de (i) que de (ii).  
L'invention concerne aussi un procédé de préparation de ces élastomères par copolymérisation radicalaire des comonomères en présence de différents amorceurs organiques conventionnels, tels que les peroxydes, les peresters, les diazoïques ou les peroxyphthalates d'alkyle.

**ART ANTÉRIEUR**

Les élastomères fluorés présentent une combinaison unique de propriétés extrêmement avantageuses. Parmi celles-ci, on peut citer leur résistance thermique, à l'oxydation, aux rayons ultraviolets (UV), à la dégradation due au vieillissement, aux agents chimiques corrosifs et aux carburants. Ils possèdent en outre une faible tension de surface ainsi qu'une faible constante diélectrique, et résistent à l'absorption d'eau. Toutes ces propriétés en font un matériau de choix dans diverses applications de hautes technologies, tels que les joints d'étanchéité dans le domaine de l'aéronautique, les semi-conducteurs dans la microélectronique, les durites,

- 2 -

tuyaux, corps de pompes et diaphragmes dans les industries chimique, automobile et pétrolière, etc.

Cependant, les élastomères à base de fluorure de vinylidène (VDF ou VF<sub>2</sub>) sont peu nombreux. Même si les élastomères commerciaux tels que 5 Kel F®(VDF / chlorotrifluoroéthylène) et Fluorel®, Dai-EI®, FKM®, Technoflon®, Viton®A ou Viton®B (VDF / HFP / TFE ou VDF / HFP) présentent de bonnes résistances chimique et thermique, leurs températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) ne sont pas assez basses. Les T<sub>g</sub> des produits commerciaux précités varient généralement entre -10 et -20 °C. La plus 10 faible valeur trouvée dans la littérature est celle du Viton®B, soit une T<sub>g</sub> de -26 °C, ce qui est surprenant puisque le fabricant annonce une T<sub>g</sub> variant entre -5 et -15 °C pour ce produit. Pour concurrencer ces élastomères, la compagnie Ausimont a proposé un copolymère VDF / F<sub>2</sub>C=CFCF<sub>3</sub> 15 (Technoflon®) résistant aux flammes et à l'oxydation mais n'ayant pas une T<sub>g</sub> inférieure à -26 °C et dont le comonomère est difficile d'accès.

DuPont a suggéré une nouvelle génération d'élastomères à base de perfluoroalkyl vinyl éther (PAVE) résistants à basses températures. Ainsi, des copolymères ont été produits, tels que le copolymère de tétrafluoroéthylène (TFE) / perfluorométhyl vinyl éther (PMVE) (Kalrez®), 20 dont les T<sub>g</sub> ne descendent pas en deçà de -15 °C, les TFE / PMVE décrits dans EP 0 077 998, dont les T<sub>g</sub> sont de -9 °C, ou les TFE / perfluoroalkylvinyléther (PAVE) décrits dans US 4.948.853. Mais ce sont surtout les terpolymères qui présentent des T<sub>g</sub> encore plus basses. Parmi eux, on note le terpolymère TFE / éthylène / PMVE dont la T<sub>g</sub> est de -17 °C, 25 ou le terpolymère TFE / VDF / PAVE (décris dans EP 0 131 308), et surtout le terpolymère TFE / VDF / PMVE (Viton GLT®) dont la T<sub>g</sub> est de -33 °C.

- 3 -

Cependant, la  $T_g$  augmente avec le pourcentage de TFE dans le polymère, conduisant à de moins bonnes propriétés de mise en œuvre. Ceci a aussi été remarqué dans EP 0 131 308 qui décrit la synthèse de TFE / PMVE / VDF, même si les élastomères, qui sont utilisés comme joints toriques, 5 présentent de très bonnes résistances aux solvants polaires (voir également EP 0 618 241, JP-A-3066714 Chem. Abstr., 115:73436 z).

La terpolymérisation du TFE avec le PMVE et le  $F_2C=CF[OCF_2CF(CF_3)]_nOC_3F_7$  (*Polym. J.*, 1985, 17, 253) a conduit à des élastomères dont les  $T_g$  (de -9 à -76 °C) dépendent de la valeur du nombre n 10 de motifs HFPO et du pourcentage des deux comonomères oxygénés.

L'art antérieur suggère donc qu'il faut revenir à des copolymères à base de VDF si l'on espère atteindre des  $T_g$  satisfaisantes.

Dans le rapport NASA intitulé: Development of Vulcanizable Elastomers Suitable for Use in Contact with Liquid Oxygen. P.D. Schuman 15 et E.C. Strump. Third Annual Summary Report, Contract no. NAS8-5352, George C. Marshall Space Flight Center, NASA. Peninsular ChemResearch Inc. (June 8, 1966). p. 33, on suggère la copolymérisation du VDF avec un perfluoroalkyl vinyl éther de formule  $F_2C=CFOR_F$  ( $R_F=CF_3$ ,  $C_2F_5$  et  $C_3F_7$ ) amorcée par l'azobisisobutyronitrile (AIBN) à très hautes pressions (environ 1 20 000 atm), laquelle conduit à des élastomères fluorés ayant une  $T_g$  de -20 à -25 °C (pour un élastomère contenant 43 % de  $F_2C=CFOC_2F_5$ ) et une  $T_g$  de -31 °C (avec 31 % de  $F_2C=CFOC_3F_7$  dans le copolymère). Pour une composition du copolymère en VDF / PMVE d'environ 50 / 50 qui nécessite 25 de fortes quantités initiales de PMVE (procédé réalisé en continu), des valeurs très approximatives de  $T_g$  variant de -32 à -38 °C ont été trouvées. Le procédé menant à l'obtention du copolymère est cependant difficile à mettre en œuvre et dangereux en raison des très hautes pressions requises. On notera

- 4 -

aussi que dans ce rapport, aucun résultat de caractérisation (aucune preuve, p. ex. RMN) sur la composition exacte du copolymère VDF / PMVE n'est donné, et que les peroxydes ne sont pas indiqués comme amorceur. Les copolymères VDF / PMVE publiés par la NASA n'ont pas été caractérisés par 5 RMN du  $^{19}\text{F}$  et les pourcentages annoncés des deux comonomères sont donc très hypothétiques. De plus, un seul copolymère a été réalisé à une pression très élevée (plus de 1 000 atm) et à partir d'AIBN comme amorceur.

US 4.418.186 décrit la copolymérisation en émulsion du VDF avec l'éther perfluorovinylique  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOR}_f$  où  $R_f$  représente le groupement 10  $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ , qui produit des élastomères ayant une  $T_g$  variant entre -29 et -36 °C. Le fait d'introduire un second pont éther améliore la souplesse du copolymère et fait chuter la valeur de la  $T_g$ . Cependant, le prix du perfluoroalkyl vinyl éther utilisé est relativement élevé.

EP 0 077 998 décrit la copolymérisation en solution (dans le 15  $\text{ClCF}_2\text{CFCl}_2$ ) du VDF avec l'éther perfluorovinylique  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_2\text{OC}_3\text{F}_7$ , amorcée par un perester chlorofluoré. La  $T_g$  du produit final est de -41 °C. Le solvant de polymérisation utilisé (CFC) et l'amorceur coûteux et dangereux à manipuler, constituent deux limitations significatives. De plus, la synthèse du comonomère oxygéné est 20 particulièrement complexe.

#### DIVULGATION DE L'INVENTION

L'invention a donc pour objet de synthétiser de nouveaux élastomères ayant un procédé de fabrication simple ne nécessitant pas de conditions expérimentales dangereuses et permettant de leur conférer une 25 température de transition vitreuse ( $T_g$ ) très basse à partir de comonomères peu dispendieux.

- 5 -

L'invention a aussi pour objet de synthétiser de nouveaux élastomères dont on connaît de façon très précise et sans ambiguïté la composition des copolymères, c'est-à-dire les pourcentages molaires de chacun des comonomères dans le copolymère.

5 La présente invention a aussi pour objet un procédé de synthèse d'élastomères comprenant un premier comonomère, soit le fluorure de vinylidène (VDF), et un second comonomère, soit un éther vinylique perfluoré, notamment un perfluoroalkyl vinyl éther et/ou un perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther, et éventuellement d'autres alcènes fluorés.

10 L'invention concerne un procédé de préparation d'élastomères fluorés par copolymérisation du fluorure de vinylidène avec au moins un éther vinylique perfluoré et éventuellement au moins un alcène fluoré, caractérisé en ce que la préparation s'effectue par copolymérisation radicalaire en présence d'un amorceur organique à une température comprise entre 20 et  
15 200 °C, pour une période de temps comprise entre 3 et 15 heures, et à une pression initiale comprise entre 2 et 100 bars, et on laisse chuter ladite pression initiale au fur et à mesure que les monomères se consomment.

20 L'invention concerne aussi des élastomères fluorés comprenant des copolymères de fluorure de vinylidène, au moins un éther vinylique perfluoré et éventuellement un alcène fluoré, caractérisés en ce qu'ils ne comprennent ni tétrafluoroéthylène, ni de monomère porteur de groupement siloxane et présentent des faibles températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) entre -35 et - 42 °C.

Dans une mise en œuvre préférentielle, le VDF est majoritaire dans  
25 la composition de l'élastomère. Une concentration molaire de 50 à 90 % de VDF est particulièrement préférentielle. Comme second comonomère, un perfluoroalkyl vinyl éther tel que le perfluorométhyl vinyl éther (PMVE) ou

- 6 -

le perfluoropropyl vinyl éther (PPVE) représente un composé préférentiel. La concentration molaire de ce second comonomère devrait de préférence varier entre 10 % et 50 % dans le cas du PMVE et de 2 à 45 % dans le cas du PPVE.

#### DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

5 Compte tenu de l'état de la technique, le VDF a été choisi pour la préparation des élastomères de la présente invention, ce dernier étant un alcène moins cher et plus facile à mettre en œuvre que le TFE. Étant moins coûteux, il peut donc être utilisé en plus grande quantité dans le copolymère, qui pourra comprendre comme second monomère un éther perfluorovinylique 10 tel que le PMVE ou le PPVE, des monomères moins coûteux que les perfluoroalkoxy alkyl vinyléthers, afin de préparer des élastomères originaux présentant une bonne résistance à des basses températures et de bonnes propriétés de mise en œuvre.

La présente invention concerne donc la synthèse de copolymères 15 élastomères fluorés originaux, à base de fluorure de vinylidène (VDF) et contenant un éther vinylique perfluoré, notamment un perfluoroalkyl vinyl éther et/ou un perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther. D'autres alcènes fluorés peuvent être éventuellement ajoutés. Parmi les avantages notables de la présente invention, on note:

- 20 - une synthèse à partir de VDF au lieu du tétrafluoroéthylène (TFE) conventionnel, ce dernier étant largement utilisé pour la fabrication d'élastomères fluorés. La conséquence directe de cette substitution est un coût réduit pour l'élastomère produit.
- 25 - la synthèse des élastomères fluorés selon la présente invention ne nécessite pas l'utilisation de monomères porteurs de groupements siloxanes, ces derniers contribuant généralement à une diminution de la  $T_g$ . Il est bien connu en effet que les siloxanes ont des  $T_g$  très basses. Par exemple, les

- 7 -

poly(diméthyl siloxane) ont des  $T_g$  de -120 °C comme indiqué d'une manière générale dans le volume suivant : The siloxane bond : physical properties and chemical transformations, M. G. Voronkov, V. P. Mileshkevich, and Yu. A. Yuzhelevskii, Consultants Bureau, New York (1978).

- 5    - les élastomères fluorés de la présente invention présentent de très faibles  $T_g$  qui varient généralement de -35 à -45 °C. Ces élastomères pouvant ainsi trouver des applications dans le domaine de la plasturgie comme agent de mise en œuvre, ou d'autres industries de pointe comme l'aérospatiale, l'électronique ou les industries de l'automobile, pétrolières, ou le transport de
- 10   - fluides très froids tels que l'azote liquide, l'oxygène liquide et l'hydrogène liquide. De plus, des joints de haute résistance thermique peuvent être préparés à partir des élastomères selon la présente invention.
- 15   - les élastomères fluorés obtenus par la présente invention sont de composition majoritaire en VDF et minoritaire en perfluoroalkyl vinyl éther ou perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther, donc peu dispendieux.

Le champ de la présente invention s'étend à tous les types de procédés de polymérisation radicalaire généralement utilisés: la polymérisation en émulsion, en miniémulsion, en microémulsion, en masse, en suspension, en microsuspension et en solution. Tous peuvent être employés selon leur mise en œuvre conventionnelle, mais la polymérisation en solution a été utilisée de manière préférentielle pour des raisons de facilité de mise en œuvre au laboratoire uniquement, car dans le cas de la polymérisation en solution, les pressions d'opération sont peu élevées, soit de l'ordre de 20 à 40 bars. Dans le cas de la polymérisation en émulsion , en masse et en suspension, la pression d'opération est plus élevée, soit de l'ordre de 40 à 100 bars .

Les divers alcènes fluorés éventuellement employés selon l'invention présentent de préférence au plus quatre atomes de carbone et ont la structure  $R_1R_2C=CR_3R_4$  où les substituants  $R_{1-4}$  sont tels qu'au moins un d'entre eux est fluoré ou perfluoré. Parmi ces alcènes on peut mentionner le 5 fluorure de vinyle (VF), le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le bromotrifluoroéthylène, le 1-hydropentafluoropropylène, l'hexafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-trifluoropropène, le 2-hydropentafluoropropylène, le 1,2-dichlorodifluoroéthylène, le 2-chloro-1,1-difluoroéthylène et de façon générale tous les composés vinyliques fluorés ou 10 perfluorés. Par ailleurs, des éthers perfluorovinyliques peuvent aussi jouer le rôle de comonomères. Parmi eux, on peut citer les perfluoroalkyl vinyl éthers (PAVE) dont le groupement alkyle possède de un à trois atomes de carbone : par exemple, le perfluorométhyl vinyl éther (PMVE), le perfluoroéthyl vinyl éther (PEVE) et le perfluoropropyl vinyl éther (PPVE). Ces monomères 15 peuvent aussi être des perfluoroalkoxy alkyl vinyl éthers (PAAVE), décrits dans US 3.291.843 et dans la revue *Prog. Polym. Sci.*, 1989, 14, 251, tels que le perfluoro (2-n-propoxy)-propylvinyl éther, le perfluoro-(2-méthoxy)-propyl-vinyl éther; le perfluoro(3-méthoxy) propyl vinyléther, le perfluoro-(2-méthoxy)-éthylvinyl éther ; le perfluoro-(3,6,9-trioxa-5,8-diméthyl) dodéca-20 1-ène, le perfluoro-(5-méthyl-3,6-dioxo)-1-nonène. Des mélanges de PAVE et PAAVE peuvent être présents dans les copolymères.

Les solvants préférentiels pour effectuer la polymérisation en solution sont avantageusement des solvants conventionnels comprenant:

- les esters de formule  $R-COOR'$  où R et R' sont indépendamment un 25 groupe  $C_{1-5}$  alkyle, ou un groupement esters  $OR''$  où R'' est un alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, R pouvant aussi représenter H. Préférentiellement, R = H ou  $CH_3$  et R' =  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $iC_3H_7$  ou  $t-C_4H_9$ .

- 9 -

- les solvants fluorés du type ClCF<sub>2</sub>CFCI<sub>2</sub>, le perfluoro-n-hexane (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>), n-C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>, le perfluoro-2-butyltetrahydro-furanne (FC 75<sup>TM</sup>); et
- les solvants usuels comme l'acétone, l'acétate de méthyle, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertiodbutanol, l'acétonitrile et le butyronitrile.

5 Les solvants préférentiels sont l'acétate de méthyle et l'acétonitrile dans des quantités variables se situant habituellement entre 30 et 60 % en poids.

La température de réaction pour la copolymérisation se situe préférablement entre 20 et 200 °C, plus avantageusement entre 40 et 80 °C.

10 La pression à l'intérieur du vaisseau de polymérisation varie préférablement entre 2 et 100 bars, avantageusement entre 20 et 40 bars, selon les conditions expérimentales. Bien que les intervalles ci-dessus soient donnés à titre indicatifs, toute personne du métier sera en mesure d'apporter les changements appropriés en fonction des propriétés recherchées pour les 15 élastomères.

Dans le procédé selon l'invention, la polymérisation peut être amorcée par des amorceurs usuels de la polymérisation radicalaire. Des exemples représentatifs de tels amorceurs sont les azoïques (tels que l'AIBN), les peroxydicarbonates de dialkyle, le peroxyde 20 d'acétylcyclohexanesulfonyle, le peroxyde de dibenzoyle, les peroxydes d'alkyle, les hydroperoxydes d'alkyle, le peroxyde de dicumyle, les perbenzoates de t-alkyle et les peroxytpivalates de t-alkyle. On donne néanmoins la préférence aux peroxydes d'alkyle tel que le peroxyde de t-butyle, aux peroxydicarbonates de dialkyle, tels que les peroxydicarbonates 25 de diéthyle et de di-isopropyle et aux peroxytpivalates de t-alkyle tels que les peroxytpivalates de t-butyle et de t-amyle et, plus particulièrement encore, aux peroxytpivalates de t-alkyle.

- 10 -

Pour le procédé de polymérisation en émulsion, une large gamme de cosolvants peut être envisagée, les solvants étant présents en diverses proportions dans le mélange avec l'eau, de préférence de 30 à 70 % en poids. De même, des tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques peuvent 5 être utilisés dans des quantités variant habituellement de 1 à 3 % en poids. Dans le procédé de polymérisation en émulsion (ou en suspension), l'eau est généralement utilisée comme milieu réactionnel. Or, les monomères fluorés sont difficilement solubles dans l'eau, d'où la nécessité d'employer des tensioactifs. Par ailleurs, dans le procédé de polymérisation en émulsion ou 10 en suspension, un cosolvant peut être ajouté pour augmenter la solubilité des comonomères fluorés. Dans ce dernier cas, l'acétone ou d'autres alkyle alkyle cétones telle que la méthyl éthyl cétone peuvent, à titre d'exemple, être employés.

Alternativement, des procédés de polymérisation par 15 microémulsion, tel que décrit dans EP 0 250 767 ou par dispersion, comme enseigné dans US 4 789 717; EP 0 196 904; EP 0 280 312 et EP 0 360 292, peuvent être envisagés.

Des agents de transfert de chaîne peuvent être généralement utilisés pour diminuer les masses molaires des copolymères. Parmi ceux-là, on peut 20 citer des télogènes contenant des atomes de brome ou d'iode terminaux tels que, par exemple, les composés de type  $R_F X$  (où  $R_F$  est un groupement perfluoré  $R_F = C_n F_{2n+1}$ ,  $n = 1 - 10$ ,  $X$  désignant un atome de brome ou d'iode).

On peut trouver une liste exhaustive des divers agents de transfert utilisés en télomérisation de monomères fluorés dans *Topics in Current Chemistry*, 25 1997, 192, 165.

Dans le cas où les élastomères de la présente invention contiendraient des atomes d'iode et/ou de brome en position terminale, ces

- 11 -

élastomères pourraient être réticulés (ou vulcanisés) en utilisant des peroxydes. Des systèmes peroxydiques bien connus, par exemple, ceux décrits dans EP 0 136 596, peuvent s'acquitter de cette tâche. La vulcanisation des élastomères peut être aussi réalisée par des méthodes ioniques conventionnelles telles que celles décrites dans US 3.876.654; US 5 4.259.463; EP 0 335 705 ou dans la revue *Prog. Polym. Sci.*, 1989, 14, 251 ou dans "Fluoroelastomers. A.V. Cleeff, dans Modern Fluoropolymer. Édité par John Scheirs. John Wiley & Sons, New York, 1997 pp. 597-614."

Toute la gamme de pourcentages relatifs des divers copolymères synthétisables à partir des monomères fluorés employés, conduisant à la formation des copolymères et des terpolymères fluorés a été étudiée. Ces nombreux essais ont été réalisés à partir de différents rapports molaires initiaux des deux comonomères, et dans chaque cas, la polymérisation fut réalisée avec succès.

L'analyse des élastomères de la présente invention par spectroscopie RMN du <sup>19</sup>F et du proton, le cas échéant, permet de connaître sans ambiguïté les pourcentages polaires des comonomères introduits dans les produits. Par exemple, dans le tableau 1 ci-dessous, les relations entre les signaux caractéristiques des copolymères VDF / PMVE en RMN du <sup>19</sup>F et la structure des produits ont été établies.

Les pourcentages molaires de VDF dans les copolymères ont été déterminés à partir de l'équation suivante :

$$\% \text{ VDF} = \frac{(I_{-91} + I_{-92} + I_{-94} + I_{-95} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-112} + I_{-113} + I_{-116})}{(I_{-91} + I_{-92} + I_{-94} + I_{-95} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-112} + I_{-113} + I_{-116}) + (I_{-117} + I_{-120} + I_{-122})}$$

- 12 -

où  $I_i$  est la valeur de l'intégration du signal situé à  $-i$  ppm sur le spectre RMN du  $^{19}\text{F}$ .

Tableau 1  
Caractérisation par RMN du  $^{19}\text{F}$  des copolymères VDF / PMVE

Structure	Déplacement chimique (ppm)
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-52
$\text{tBuOCF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2-$	-59
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-91
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-92 ; -94
$\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-95
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-108
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-$	-110
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-112
$\text{tBuOCH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-113
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-116
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-117
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-$	-120
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-$	-122
$\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-125
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-126
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-136
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-144
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-145
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	

- 13 -

Les copolymères de la présente invention peuvent trouver des applications dans la préparation de joints toriques, de corps de pompe, de diaphragmes possédant une très bonne résistance aux carburants, essence, t-butyl méthyl éther, aux alcools et huile de moteur, combinées à de bonnes propriétés élastomères, en particulier une très bonne résistance aux basses températures. La  $T_g$  des copolymères obtenus est de -35 à -42 °C (voir tableau 2). Ces copolymères présentent aussi l'avantage d'être réticulables en présence d'agents conventionnellement utilisés.

L'analyse du tableau 1 ci-dessus met en évidence les enchaînements tête-queue et tête-tête des blocs d'unités VDF (respectivement à -91 et -113, -116 ppm) ainsi que des blocs courts de deux unités PMVE consécutives (pour de fortes proportions initiales en PMVE).

Le présent procédé comporte donc plusieurs avantages intéressants, à savoir:

- 15 - il est réalisé en mode de fonctionnement en cuvée;
- il s'effectue en solution et utilise des solvants organiques classiques commercialement disponibles;
- il comprend une polymérisation radicalaire en présence d'amorceurs classiques également disponibles commercialement;
- 20 - le monomère qui entre majoritairement dans la composition des élastomères fluorés est le VDF, qui est nettement moins coûteux et beaucoup moins dangereux que le TFE.

Les exemples suivants sont donnés afin d'illustrer des mises en œuvre préférentielles de l'invention, et ne doivent en aucun cas être considérés comme limitant la portée de ladite invention.

#### Exemple 1

Copolymerisation VDF / PMVE (pourcentages molaires initiaux 80,0 / 20,0)

- 14 -

Un tube de Carius en borosilicate et de forte épaisseur (longueur = 130 mm; diamètre intérieur = 10 mm; épaisseur = 2,5 mm; pour un volume total de 8 cm<sup>3</sup>) contenant 0,0242 g (0,104 mmol) de peroxyipivalate de t-butyle à 75 % et 2,542 g (34,4 mmol) d'acétate de méthyle est connecté à un système de rampe à vide et purgé trois fois à l'hélium par des cycles vide primaire (100 mm Hg) / hélium. Puis, après au moins cinq cycles de congélation / décongélation (respectivement dans l'azote liquide et le méthanol) pour éliminer l'oxygène dissous dans cette solution, le fluorure de vinylidène (VDF) ( P = 0,35 bar, 0,525 g, 8,20 mmol) puis le perfluorovinylméthyl éther (PMVE), ( P = 0,085 bar, 0,3405 g, 2,05 mmol) sont successivement introduits en phase gazeuse et piégés sous vide dans le tube gelé dans l'azote liquide, après détente des gaz situés dans un réservoir métallique étalonné en pression. Les quantités respectives de gaz (précision ± 8 mg) introduites dans le tube ont été déterminées par une chute relative de pression dans ce réservoir de détente, initialement rempli par un cylindre contenant 300 g de VDF ou 50 g de PMVE. Préalablement, les deux courbes d'étalonnage « masse de VDF (ou de PMVE) (en g) en fonction de la chute de pression (en bar) » ont été déterminées. Par exemple, pour 0,750 g de VDF, une différence de pression de 0,50 bar était nécessaire tandis que pour introduire 0,850 g de PMVE une différence de pression de 0,20 bar suffisait. Le tube, sous vide et encore immergé dans l'azote liquide, est scellé au chalumeau puis placé dans la cavité d'un four agité à 75 °C pendant 13 heures.

Après copolymérisation, le tube est gelé dans l'azote liquide puis connecté à la rampe à vide, hermétiquement, ouvert, et les gaz n'ayant pas réagi ont été piégés dans un piège métallique préalablement taré et immergé dans l'azote liquide. 0,044 g de gaz n'ayant pas réagi a été piégé. Ceci permet

- 15 -

de déduire le taux de conversion massique global des gaz selon l'expression suivante :

$$\frac{m_{VDF} + m_{PMVE} - 0,044}{m_{VDF} + m_{PMVE}} = 95 \%$$

où  $m_i$  représente les masses de gaz  $i$  initialement introduites.

5 Puis, le liquide jaunâtre obtenu est additionné goutte à goutte dans 35 mL de pentane froid fortement agité. Après avoir été laissé 1 heure à une température de 0 - 5 °C, le mélange est versé dans une ampoule à décanter. Le surnageant limpide incolore est éliminé tandis que la phase lourde jaune est séchée à 70 °C sous 1 mm de Hg pendant 2 heures. 0,80 g d'un liquide  
10 très visqueux, limpide a été obtenu.

La composition du copolymère (c'est-à-dire les pourcentages molaires des deux comonomères dans le copolymère) a été déterminée par RMN du  $^{19}F$  (200 ou 250 MHz) à température ambiante, l'acétone ou le DMF deutériés étant les solvants de référence. La référence en RMN du  $^{19}F$  est le  
15  $CFCI_3$ . Les conditions expérimentales de la RMN étaient les suivantes : 30° de l'angle de « flip », 0,7 s de temps d'acquisition, 5 s de temps de « pulse », 128 « scans » d'accumulation et 5  $\mu$ s de largeur de « pulse ».

À titre d'exemple, les différents signaux du spectre RMN du  $^{19}F$  et leurs attributions sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessus. D'après les  
20 intégrations des signaux correspondant à chaque comonomère, les pourcentages molaires respectifs VDF / PMVE dans le copolymère sont 86,6 / 13,4. Le copolymère a l'aspect d'une résine incolore. La  $T_g$  mesurée est de - 41,4 °C. L'analyse thermogravimétrique (ATG), réalisée sous air, montre que ce copolymère perd environ 5 % de sa masse à 380 °C.

- 16 -

### Exemple 2

#### Copolymérisation VDF / PMVE (pourcentages molaires initiaux 65,4 / 34,6)

Dans les mêmes conditions que précédemment, un tube de Carius contenant 0,525 g (8,20 mmol) de VDF; 0,720 g (4,33 mmol) de PMVE; 5 0,0312 g (0,13 mmol) de peroxyipivalate de t-butyle et 2,718 g d'acétate de méthyle est agité à 75 °C pendant 6 heures. Après le même traitement et séchage, 1,1 g d'un élastomère très visqueux ont été obtenus et dont les caractéristiques observés sur le spectre de RMN du <sup>19</sup>F indiquent un copolymère de composition molaire VDF / PMVE égale à 79,4 / 20,6. La T<sub>g</sub> 10 mesurée est de -37,8 °C. L'analyse thermogravimétrique (ATG), réalisée sous air, montre que ce copolymère perd environ 5 % de sa masse à 355 °C.

Les exemples 1 et 2 décrits précédemment sont résumés au tableau 2. Ce même tableau présente également de façon succincte les exemples 3, 4 et 5. Bref, le tableau 2 regroupe les renseignements correspondant à la 15 synthèse et aux propriétés thermiques des copolymères VDF / PMVE.

- 17 -

Tableau 2  
Conditions opératoires et résultats des copolymérisations radicalaires du VDF  
et du PMVE

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5
Solvant (g)	2,542	2,718	2,478	2,234	2,280
VDF (g)	0,525	0,525	0,525	0,300	0,150
PMVE (g)	0,3405	0,720	1,320	1,060	1,560
amorceur (g)	0,0242	0,0312	0,0397	0,0378	0,0366
% molaire VDF initial	80,0	65,4	50,9	41,9	20,0
% molaire PMVE initial	20,0	34,6	49,2	58,1	80,0
C <sub>0</sub> (%)*	1,02	1,07	1,06	1,46	1,34
Conditions h / °C	13 / 75	13 / 75	13 / 75	15 / 75	15 / 75
Conversion monomère (%)	95	98	99	90	48
Copolymère					
% molaire VDF	86,6	79,4	73,6	66,3	61,8
% molaire PMVE	13,4	20,6	26,4	33,7	38,2
T <sub>g</sub> (°C)	-41,4	-37,8	-37,0	-36,2	-35,1

\*C<sub>0</sub> = [amorceur]<sub>0</sub> / ([VDF]<sub>0</sub> + [PMVE]<sub>0</sub>). La valeur de C<sub>0</sub> varie  
5 généralement de 0,1 à 2 %.

Il est clair que le VDF est plus réactif que le PMVE, c'est-à-dire que le VDF s'incorpore mieux dans le copolymère. En effet, le pourcentage molaire de VDF dans le copolymère est supérieur au pourcentage molaire initial de VDF introduit dans le réacteur. Dans chaque cas de polymérisation,  
10 le rendement est au-delà de 80 %. Ces résultats montrent que le PMVE est difficilement homopolymérisable et que l'introduction de VDF permet de le faire incorporer dans un copolymère. Ce composé est formé de blocs PVDF séparés par une unité PMVE. Les unités PMVE dans le polymère, de par

- 18 -

leurs fonctions  $-\text{OCF}_3$  latérales, font chuter et même supprime la cristallinité, conduisant ainsi à un composé amorphe et élastomère de basse  $T_g$ . Les rapports de réactivité ont été calculés pour les copolymères VDF / PMVE, soit  $r_{\text{VDF}} = 3,4$  et  $r_{\text{PMVE}} = 0$ . Ces rapports de réactivité ont été calculés selon la 5 loi de Tidwell et Mortimer, *J. Polym. Sci. Part A*, 1965, 3, 369, à faibles taux de conversion des monomères.

#### Exemples 6 à 15

##### Copolymérisation VDF / PPVE

Le présent exemple décrit la copolymérisation du VDF avec le 10 perfluoropropyl vinyl éther (PPVE), de formule  $\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$ . Les copolymérisations radicalaires en solution sont réalisées dans un tube de Carius de forte épaisseur tel que décrit aux exemples 1 et 2 ci-dessus. L'amorceur employé est le peroxyde de tertiobutyle,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C(CH}_3)_3$ . Le solvant utilisé est l'acetonitrile connu pour être un bon solvant des 15 monomères, et ne transférant pas. La copolymérisation est réalisée à 120 °C pendant 16 heures. Plusieurs expériences sont faites selon différents pourcentages molaires initiaux de VDF et PPVE tel qu'indiqué au tableau 3. Après réaction, comme dans les exemples précédents, le copolymère VDF / 20 PPVE obtenu, dans le brut réactionnel, est précipité dans le pentane froid (0-5 °C) fortement agité. Comme précédemment, les copolymères se présentent sous la forme d'huiles visqueuses. Ils sont ensuite caractérisés par RMN du  $^{19}\text{F}$ . Le tableau 3 regroupe les résultats en question, et indique les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) mesurées.

Les microstructures de ces copolymères ont été parfaitement 25 caractérisées à partir des signaux des différents groupements attribués aux unités VDF et PPVE, soit les mêmes déplacements chimiques que ceux présentés dans le tableau 1 aux différences qu'il y a absence de signaux à -52

- 19 -

ppm mais présence des signaux suivants : -81 ppm pour  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}^-$  ; -129 ppm pour  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}^-$  ; -78 ppm pour  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}^-$ .

Tableau 3

Résultats expérimentaux des copolymérisations radicalaires du VDF et du

5

PPVE

Exemple	VDF initial (% molaire)	$C_0^*$ ( $\times 10^{-3}$ )	VDF copolymère (% molaire)	$T_g$ (°C)
6	94,8	1,0	97,3	-38,9
7	83,4	1,4	86,3	-36,1
8	70,1	1,3	80,3	-34,6
9	65,2	1,6	77,5	-35,3
10	57,2	1,4	75,1	-32,4
11	50,1	1,4	73,3	-28,7
12	39,9	1,6	64,6	-27,5
13	29,7	1,0	61,1	-24,7
14	20,4	1,0	57,0	-24,4
15	11,0	1,4	56,0	-22,8

$$^*C_0 = [\text{amorceur}]_0 / ([\text{VDF}]_0 + [\text{PPVE}]_0)$$

Le pourcentage de VDF dans le copolymère indiqué au tableau 3 est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\% \text{ VDF} = \frac{(I_{-91} + I_{-92} + I_{-94} + I_{-95} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-112} + I_{-113} + I_{-116})}{(I_{-91} + I_{-92} + I_{-94} + I_{-95} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-112} + I_{-113} + I_{-116}) + (I_{-129})}$$

- 10 où  $I_i$  est la valeur de l'intégration du signal situé à  $-i$  ppm sur le spectre RMN du  $^{19}\text{F}$ .

- 20 -

Contrairement aux copolymères des exemples précédents, il n'y a jamais deux motifs PPVE consécutifs dans ce copolymère. Ceci est essentiellement dû à l'encombrement stérique du groupement perfluoropropioxy. Les rapports de réactivité ont été calculés pour les 5 copolymères VDF / PPVE, soit  $r_{VDF} = 1,15 \pm 0,36$  et  $r_{PPVE} = 0$ . Ces rapports de réactivité ont été déterminés selon la loi de Tidwell et Mortimer, *J. Polym. Sci. Part A*, 1965, 3, 369.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications 10 peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente demande vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant, en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut 15 s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-dessus, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'élastomères fluorés par copolymérisation de fluorure de vinylidène avec au moins un éther vinylique perfluoré et éventuellement au moins un alcène fluoré, caractérisé en ce que la préparation s'effectue par copolymérisation radicalaire en présence d'un amorceur organique à une température comprise entre 20 et 200 °C, pour une période comprise entre 3 et 15 heures, et à une pression initiale comprise entre 2 et 100 bars, et on laisse chuter ladite pression initiale au fur et à mesure que les monomères se consomment.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'éther vinylique perfluoré est choisi parmi un perfluoroalkyl vinyl éther, un perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther et un mélange de ceux-ci.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise le fluorure de vinylidène à raison de 50 à 90 % en moles, la balance étant constituée par l'éther vinylique perfluoré et éventuellement au moins un alcène fluoré.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise l'éther vinylique perfluoré à raison de 10 à 50 % en moles.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'éther vinylique est un perfluoroalkyl vinyl éther choisi parmi le perfluorométhyl vinyl éther, le perfluoroéthyl vinyl éther et le perfluoropropyl vinyl éther.
- 20 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'éther vinylique perfluoré est le perfluorométhyl vinyl éther ou le perfluoropropyl vinyl éther.
- 25 7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'éther vinylique est un perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther choisi parmi le perfluoro-(2-n-propoxy)-propyl vinyl éther, le perfluoro-(2-méthoxy)-propyl vinyl éther, le

- 22 -

perfluoro-(3-méthoxy)-propyl vinyl éther, le perfluoro-(2-méthoxy)-éthyl vinyl éther, le perfluoro-(3,6,9-trioxa-5,8-diméthyl) dodéca-1-ène et le perfluoro-(5-méthyl-3,6-dioxa)-1-nonène, seul ou en mélange.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la copolymérisation radicalaire s'effectue en solution en présence d'un solvant.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi :

10 - les esters de formule R-COOR' où R et R' représentent indépendamment C<sub>1..5</sub> alkyle ou un groupement OR" où R" représente un groupement alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, R pouvant aussi représenter H,

15 - les solvants fluorés dont le perfluoro-n-hexane,  
- les solvants usuels choisis parmi l'acétate de méthyle, l'acétone, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertiodbutanol, l'acetonitrile et le butyronitrile.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que R = H ou CH<sub>3</sub> et R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le solvant est un solvant fluoré choisi parmi ClCF<sub>2</sub>CFCI<sub>2</sub>, n-C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, n-C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> et le perfluoro-2-butyltétrahydrofurane.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'acétate de méthyle et l'acetonitrile.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température se situe entre 40 et 80 °C.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression initiale se situe entre 20 et 100 bars.

- 23 -

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la copolymérisation radicalaire s'effectue par polymérisation en émulsion, en miniémulsion, en microémulsion, en masse, en suspension, en microsuspension ou en solution.
- 5 16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue la copolymérisation de fluorure de vinylidène, avec au moins un éther vinylique perfluoré et au moins un alcène fluoré, l'alcène fluoré est un composé de structure  $R_1R_2C=CR_3R_4$  où  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont tels qu'au moins un d'entre eux est fluoré ou perfluoré.
- 10 17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcène fluoré est choisi parmi le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, le bromotrifluoroéthylène, le 1-hydropentafluoropropylène l'hexafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-trifluoropropène, et le 2-hydropentafluoropropylène.
- 15 18. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue la copolymérisation du fluorure de vinylidène et du perfluorométhyl vinyl éther et/ou du perfluoropropyl vinyl éther.
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on utilise de 60 à 90 % en moles de fluorure de vinylidène et 40 à 10 % en moles de perfluorométhyl vinyl éther et/ou de perfluoropropyl vinyl éther.
- 20 20. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue la copolymérisation en cuvée.
21. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amorceur organique est choisi parmi les composés azoïques, les peroxydicarbonates de dialkyle, les peroxydes d'alkyle, les hydroperoxydes d'alkyle, les perbenzoates de t-alkyle et les peroxyipivalates de t-alkyle.

- 24 -

22. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amorceur organique est choisi parmi le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle, le peroxyde de dibensoyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxydicarbonate de diéthyle, le peroxydicarbonate de di-isopropyle, le peroxyipivalate de t-butyle,  
5 le peroxyipivalate de t-amyl et le t-butyl cyclohexyl peroxydicarbonate.
23. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire entre amorceur et monomères se situe entre 0,1 et 2 %.
24. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en émulsion.
- 10 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en présence d'un agent tensioactif dans des quantités variant habituellement de 1 à 3 % en poids.
26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'agent tensioacif est anionique, cationique ou non ionique.
- 15 27. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en présence d'agents de transfert de chaîne.
28. Élastomère fluoré comprenant un copolymère de fluorure de vinylidène, au moins un éther vinylique perfluoré et éventuellement un alcène fluoré, caractérisé en ce qu'il ne comprend ni tétrafluoroéthylène, ni de  
20 groupement siloxane et présente des faibles températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) entre -35 et -42 °C.
29. Élastomères fluorés selon la revendication 28 composés de fluorure de vinylidène et de perfluorométhyl vinyl éther et/ou de perfluoropropyl vinyl éther.
- 25 30. Élastomères fluorés selon la revendication 29, contenant de 60 à 90 % en moles de fluorure de vinylidène (VDF) et de 40 à 10 % en moles de

- 25 -

perfluorométhyl vinyl éther (PMVE) et/ou de perfluoropropyl vinyl éther (PPVE).

31.        Joints d'étanchéité, de durites, de tuyaux, de diaphragmes pour les industries automobiles, minières, aéronautiques, pétrolières, électroniques,  
5        d'horlogerie et nucléaires et pour la plasturgie, produits d'aide à la mise en forme, fabriqués avec des élastomères selon les revendications 28 à 30.

-26-

**AMENDED CLAIMS**

[received by the International Bureau on 18 June 2001 (18.06.01);  
original claim 30 amended; remaining claims unchanged (1 page)]

22. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amorceur organique est choisi parmi le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxydicarbonate de diéthyle, le peroxydicarbonate de di-isopropyle, le peroxyipivalate de t-butyle,  
5 le peroxyipivalate de t-amyl et le t-butyl cyclohexyl peroxydicarbonate.
23. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire entre amorceur et monomères se situe entre 0,1 et 2 %.
24. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en émulsion.
- 10 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en présence d'un agent tensioactif dans des quantités variant habituellement de 1 à 3 % en poids.
26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est anionique, cationique ou non ionique.
- 15 27. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la copolymérisation s'effectue en présence d'agents de transfert de chaîne.
28. Élastomère fluoré comprenant un copolymère de fluorure de vinylidène, au moins un éther vinylique perfluoré et éventuellement un alcène fluoré, caractérisé en ce qu'il ne comprend ni tétrafluoroéthylène, ni de  
20 groupement siloxane et présente des faibles températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) entre -35 et -42 °C.
29. Élastomères fluorés selon la revendication 28 composés de fluorure de vinylidène et de perfluorométhyl vinyl éther et/ou de perfluoropropyl vinyl éther.
- 25 30. Élastomères fluorés selon la revendication 29, contenant de 60 à 90 % en moles de fluorure de vinylidène (VDF) et de 40 à 10 % en moles de

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No  
PCT/CA 00/01588

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F214/22 C08F216/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 518 073 A (AUSIMONT SPA) 16 December 1992 (1992-12-16) page 3, line 43 - line 53 page 5, line 45 - line 50 page 6, line 5 - line 6 ---	1-31
A	US 5 001 278 A (OKA MASAHIKO ET AL) 19 March 1991 (1991-03-19) column 1, line 21 - line 27 column 2, line 27 - line 38 column 3, line 20 column 4, line 32 - line 40 column 4, line 48 - line 49 column 4, line 57 - line 61 ---	1-31 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 April 2001

17/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**Intern. Appl. No.  
PCT/CA 00/01588**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 00 12574 A (DYNEON LLC) 9 March 2000 (2000-03-09) page 8, line 3 page 8, line 27 page 13, line 7 - line 9 page 13, line 29 - line 30; table 2 _____	1-30

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Intern. Appl. Application No.  
PCT/CA 00/01588

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0518073	A 16-12-1992	IT 1247934 B AT 173277 T CA 2068754 A CN 1066661 A CS 9201459 A DE 69227543 D DE 69227543 T ES 2125872 T IE 921535 A JP 6122729 A MX 9202217 A NO 180492 B RU 2070207 C US 5264509 A ZA 9203434 A		05-01-1995 15-11-1998 16-11-1992 02-12-1992 18-11-1992 17-12-1998 06-05-1999 16-03-1999 18-11-1992 06-05-1994 30-11-1992 20-01-1997 10-12-1996 23-11-1993 27-01-1993
US 5001278	A 19-03-1991	DE 3662142 D EP 0199138 A JP 1867882 C JP 62012734 A JP 5063482 B JP 1939586 C JP 4217936 A JP 6060120 B JP 1992530 C JP 5230152 A JP 7002819 B		30-03-1989 29-10-1986 26-08-1994 21-01-1987 10-09-1993 09-06-1995 07-08-1992 10-08-1994 22-11-1995 07-09-1993 18-01-1995
WO 0012574	A 09-03-2000	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°  
PCT/CA 00/01588

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08F214/22 C08F216/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 518 073 A (AUSIMONT SPA) 16 décembre 1992 (1992-12-16) page 3, ligne 43 - ligne 53 page 5, ligne 45 - ligne 50 page 6, ligne 5 - ligne 6 ---	1-31
A	US 5 001 278 A (OKA MASAHIKO ET AL) 19 mars 1991 (1991-03-19) colonne 1, ligne 21 - ligne 27 colonne 2, ligne 27 - ligne 38 colonne 3, ligne 20 colonne 4, ligne 32 - ligne 40 colonne 4, ligne 48 - ligne 49 colonne 4, ligne 57 - ligne 61 ---	1-31 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  6 avril 2001	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  17/04/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Iraegui Retolaza, E

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. Internationale No  
PCT/CA 00/01588

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 00 12574 A (DYNEON LLC) 9 mars 2000 (2000-03-09) page 8, ligne 3 page 8, ligne 27 page 13, ligne 7 - ligne 9 page 13, ligne 29 - ligne 30; tableau 2 _____	1-30
2		

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/CA 00/01588

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 0518073 A 16-12-1992		IT 1247934 B AT 173277 T CA 2068754 A CN 1066661 A CS 9201459 A DE 69227543 D DE 69227543 T ES 2125872 T IE 921535 A JP 6122729 A MX 9202217 A NO 180492 B RU 2070207 C US 5264509 A ZA 9203434 A			05-01-1995 15-11-1998 16-11-1992 02-12-1992 18-11-1992 17-12-1998 06-05-1999 16-03-1999 18-11-1992 06-05-1994 30-11-1992 20-01-1997 10-12-1996 23-11-1993 27-01-1993
US 5001278 A 19-03-1991		DE 3662142 D EP 0199138 A JP 1867882 C JP 62012734 A JP 5063482 B JP 1939586 C JP 4217936 A JP 6060120 B JP 1992530 C JP 5230152 A JP 7002819 B			30-03-1989 29-10-1986 26-08-1994 21-01-1987 10-09-1993 09-06-1995 07-08-1992 10-08-1994 22-11-1995 07-09-1993 18-01-1995
WO 0012574 A 09-03-2000		AUCUN			

**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)